Über Halogenketone des Naphtalins und die Chloracetyl-β-naphtoësäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Harold Froehlich

aus **Leipzig.**

ACAD. LIBRARY BIBL.

Rostock.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1911.

Referent: Professor Dr. Kunckell.

Dem Andenken meines guten Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551525_0026

Einleitung.

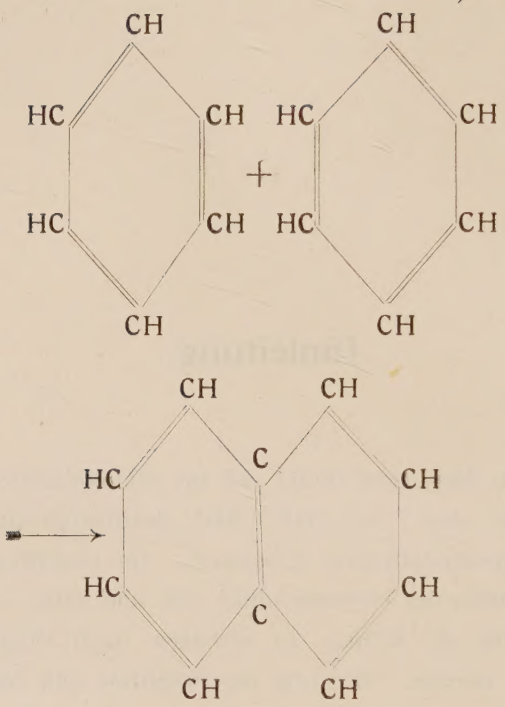
Das Naphtalin findet sich im Steinkohlenteer und wird aus dem von 180°—300° destillierenden Teile durch Auskristallisieren gewonnen. Im Leuchtgas tritt es als störendes Nebenprodukt auf und muß, um ein Verstopfen der Röhren zu verhüten, nach Möglichkeit entfernt werden. In Form der Naphtole und Naphtolsulfosäuren hat das Naphtalin zur Darstellung von Azofarbstoffen in der Farbstoffchemie eine große Bedeutung gewonnen; und dadurch hat das früher ziemlich wertlose Produkt steigenden Wert und Interesse erlangt.

Durch die Synthese[1]) geht hervor, daß das Naphtalin aus zwei symmetrisch kondensierten Benzolkernen bestehen muß.

---

[1]) Ber. 23. R. 337. 692.
Ber. 24. R. 651. 728.

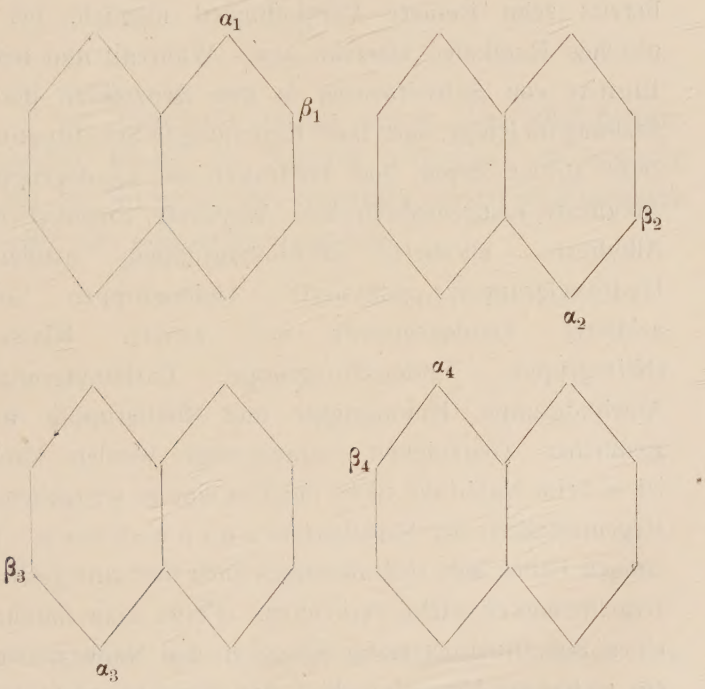
[1])



Diese Konstitution des Naphtalins wurde bewiesen, indem man im Naphtalin oder seinen Derivaten immer je einen Benzolkern durch Oxydation zerstörte. Das Resultat war dabei immer o-Phtalsäure oder deren Derivate, da stets zwei Kohlenstoffatome vollständig am anderen Benzolkern haften blieben. Der Kern der entstandenen zweibasischen Phtalsäure stammte dann einmal aus dem einen, das andere Mal aus dem anderen Benzolring[1]). Trotz der Symmetrie des Naphtalinringes sind nun aber nicht alle acht Wasserstoffatome

[1]) Ann. 149. 20.

gleichwertig, wie dies bei den sechs Wasserstoffatomen des Benzols der Fall ist. Ersetzt man ein Wasserstoffatom durch einen Substituenten, so sind folgende acht Isomere möglich:

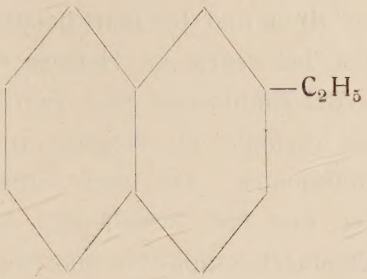


Der Versuch erwies jedoch, daß man es mit ein und demselben Körper zu tun hatte, wenn das Wasserstoffatom einerseits in α_1-, α_2-, α_3- und α_4-Stellung, anderseits in β_1-, β_2-, β_3- und β_4-Stellung durch den gleichen Substituenten ersetzt wurde. Es sind also zweimal je vier gleichwertige Wasserstoffatome im Naphtalin vorhanden.

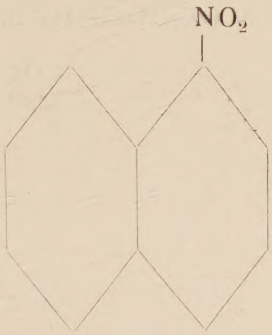
Die Folge dieser Verschiedenheit ist, daß die Anzahl der Naphtalinderivate eine viel größere ist, als diejenige der Benzolderivate. Es existieren bereits zwei Monoderivate des Naphtalins, nämlich α- und β-Derivate. Bei der Substitution zweier gleichen Radikale sind bereits zehn isomere Verbindungen möglich, bei 3 gleichen Radikalen vierzehn usw. Während nun beim Eintritt von Substituenten in den Benzolkern deren Stellung im Ringe, nach ihrer Einteilung in Substituenten erster (Chlor, Brom, Jod, Hydroxyl, die Amidogruppe, Alkylreste, halogensubstituierte Alkylreste, carboxylierte Alkylreste, alkylierte Hydroxylgruppen, acidierte Hydroxylgruppen, alkylierte Amidogruppen und acidierte Amidogruppen) und zweiter Klasse[1]) (Nitrogruppe, Sulfonsäuregruppe, Carboxylgruppe, Aldehydgruppe, Ketongruppe und Nitrilgruppe), mit ziemlicher Genauigkeit vorausgesagt werden kann, ist es beim Naphtalin nicht möglich eine so weitgehende Regelmäßigkeit der Substitution anzunehmen. In einigen Fällen läßt sich allerdings auch hier eine gewisse Regelmäßigkeit nicht verkennen. Führt man nämlich einen Substituenten erster Klasse in den Naphtalinring ein, so hat der Versuch gezeigt, daß dieser hauptsächlich in β-Stellung geht. Aluminiumchlorid und Aethyljodid erzeugen zum Beispiel aus dem Naphtalin fast reines β-Aethylnaphtalin[2]).

[1]) Lellmann. S. 8—20.
Richter II. S. 69.
Dr. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. S. 664.

[2]) Ann. 12, 295, 306, 313.



Im Gegensatz hierzu zeigen die Substituenten zweiter Klasse die Neigung α-Derivate zu bilden[1]). Bei der Nitrierung des Naphtalins bildet sich beispielsweise nur α-Mononitronaphtalin.

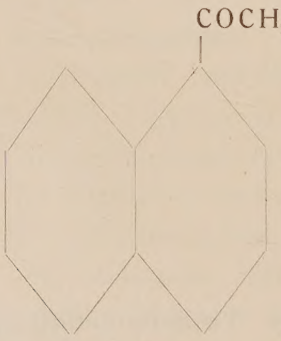


Selbst bei Temperaturerhöhung entsteht das β-Mononitronaphtalin nicht. Die Darstellung dieser Verbindung gelingt nur auf Umwegen.

Bemerkenswert ist, daß bei der Substitution des Naphtalins Chlor, Brom und Jod, die sonst stets als Substituenten erster Klasse auftreten, den Charakter solcher zweiter Klasse haben. Die direkte Einführung

[1]) Ann. 306, 136.

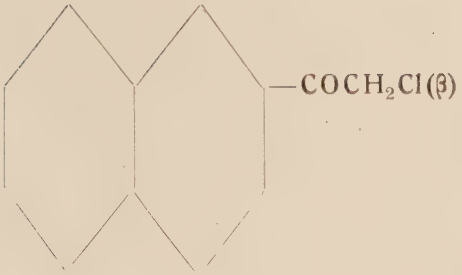
von Chlor, Brom und Jod führt hauptsächlich zu solchen Produkten, bei denen das Halogen die α-Stellung einnimmt. Bei Einführung eines zweiten Halogenatomes zeigt sich ebenfalls die Neigung zum Ersatz von α-Wasserstoffatomen. Die direkt erhaltenen Dihalogennaphtaline sind fast ausnahmslos α-α-Verbindungen[1]). Da die Chloracetylgruppe ein Substituent zweiter Klasse ist, so müßte sie nach dem eben Angeführten bei ihrem Eintritt in den Naphtalinring ein α-Derivat desselben bilden. In der Tat gelangte ich bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid im Beisein von Aluminiumchlorid auf Naphtalin hauptsächlich zu flüssigem α-Chloracetylnaphtylketon ($\alpha C_{10}H_7COCH_2Cl$),



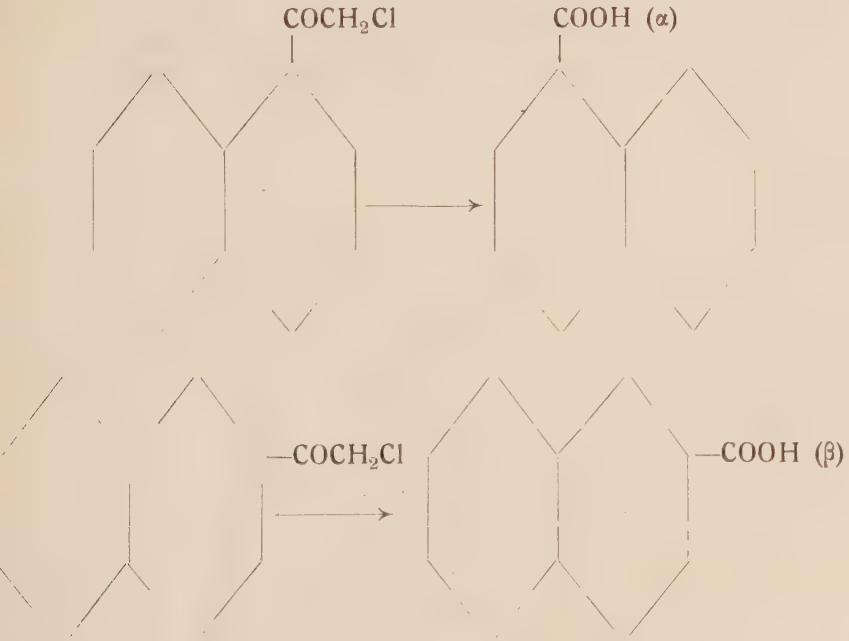
während das feste β-Chloracetylnaphtylketon (β-$C_{10}H_7COCH_2Cl$) in bei weitem geringerer Menge dabei entstand.

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1865, 3.
Ann. 135, 40.
Ber. 12, 1715.
Ber. 15, 528, 2721.
Ann. 222, 262.
Ber. 25, Ref. 750.



Die Konstitution der beiden Ketone wurde durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bewiesen, wobei ich einmal die bekannte α-Naphtoësäure, das andere Mal die ebenfalls schon dargestellte β-Naphtoësäure erhielt.



Die einwertige Gruppe: $C_{10}H_7COCH_2$ bezeichne ich mit dem Namen „Naphtacyl", analog den einwertigen Gruppen: $C_6H_5COCH_2$ und $C_6H_4.CH_3.COCH_2$ die Städel „Phenacyl" und „Tolacyl" nannte[1]). Den zweiwertigen Rest: C_6H_5COCH nannte Kunckell „Phenacal"[2]).

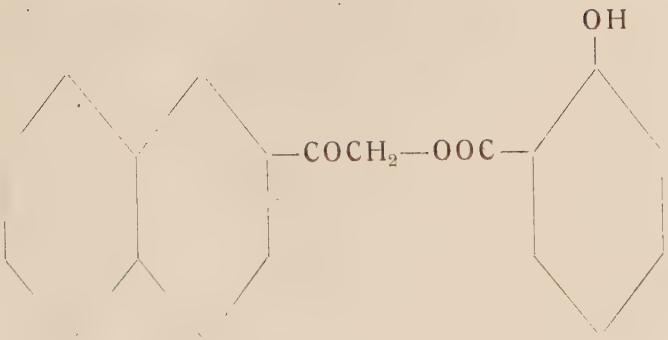
Das Chloratom des Chloracetylnaphtylketons oder, wie ich diese Verbindung künftighin bezeichnen will, des Naphtacylchlorids zeichnet sich durch leichte Beweglichkeit aus, was sich durch die Einwirkung verschiedener Körper auf dieses Chlorketon erkennen läßt. Es findet hierbei immer ein Austausch des Chloratoms gegen einen anderen Rest statt.

So stellte ich durch Einwirken von benzoësaurem Kalium, salicylsaurem Natrium, Anilin und o-Anisidin auf β-Naphtacylchlorid folgende Verbindungen dar:

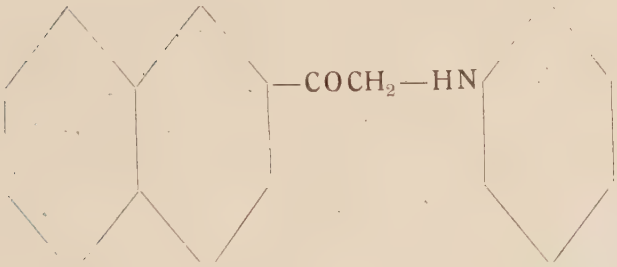
β-Naphtoylmethylbenzoësäureester.
β-Naphtacylbenzoësäureester.

---

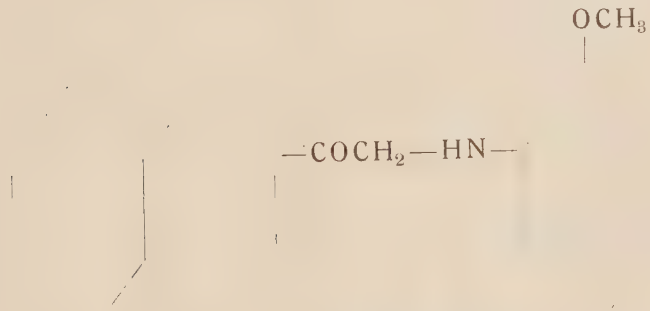
[1]) Ber. 16, 25.
[2]) Ber. 34, 641.



β-Naphtoylmethylsalicylsäureester.
β-Naphtacylsalicylsäureester.

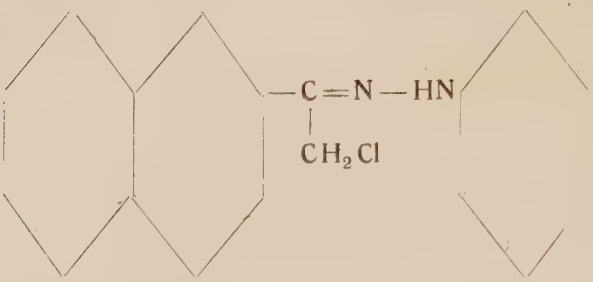


β-Naphtoylmethylanilid (β-Naphtacylanilid.)



β-Naphtoylmethyl-o-Anisidid (β-Naphtacyl-o-Anisidid.)

Ließ ich Phenylhydrazin auf β-Naphtacylchlorid einwirken, so erhielt ich das entsprechende Hydrazon:



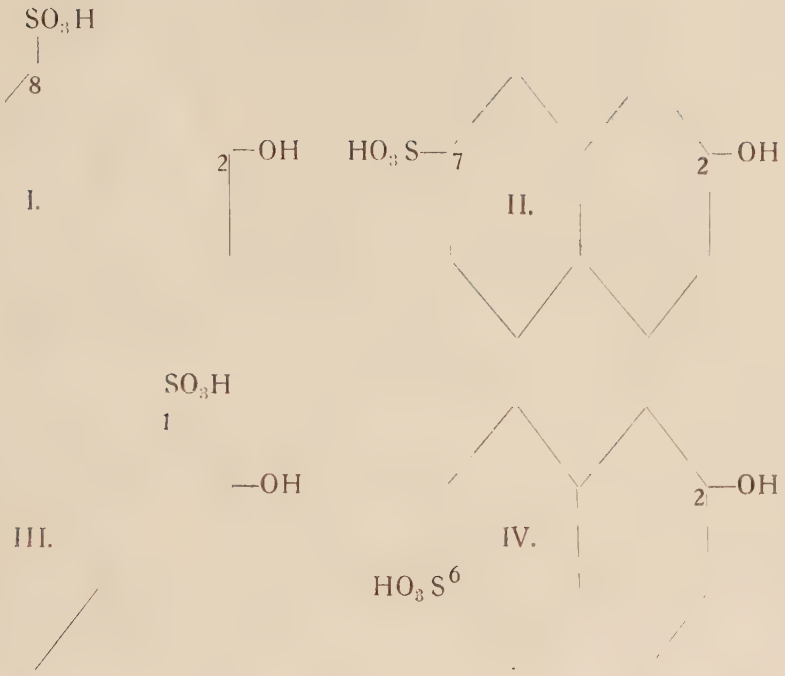
Bei dieser Reaktion schied sich zuerst ein Körper aus, der kein Halogen mehr enthielt und wahrscheinlich ein Gemisch des Hydrazids und des Osazons darstellte.

Wie aus dem bis jetzt Gesagten hervorgeht, ist beim Naphtalin wie beim Benzol eine Regelmäßigkeit der Substitution nachzuweisen, wenn ein Wasserstoffatom durch einen Substituenten ersetzt wird. Beim Eintritt eines zweiten Substituenten kann von einer bestimmten Regel nicht mehr gesprochen werden. Nur in einem einzigen Falle scheint eine Stellung bevorzugt zu werden, nämlich wenn in den bereits mit einem Substituenten erster Klasse besetzten Naphtalinring noch ein Substituent zweiter Klasse eingeführt wird. Die folgenden Beispiele mögen dies beweisen:

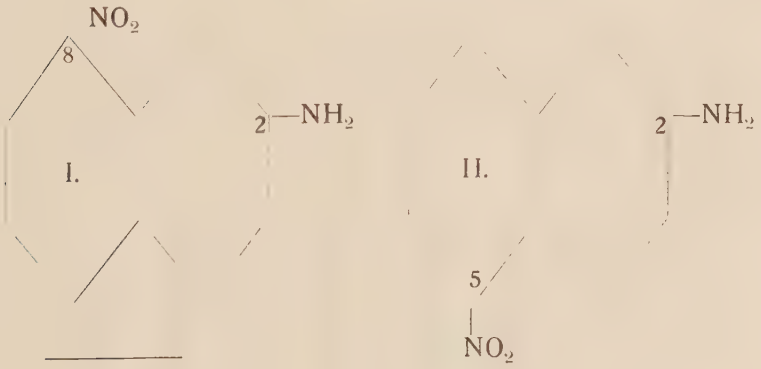
Beim Sulfurieren von β-Naphtol bilden sich vier β-Naphtolsulfosäuren[1]).

---

[1]) Ann. 152, 296; Ber. 15, 200; Ber. 20, 2906; Ber. 21, 3473. 3489; Ber. 22, 396, 453, 724; Ber. 27, 761.

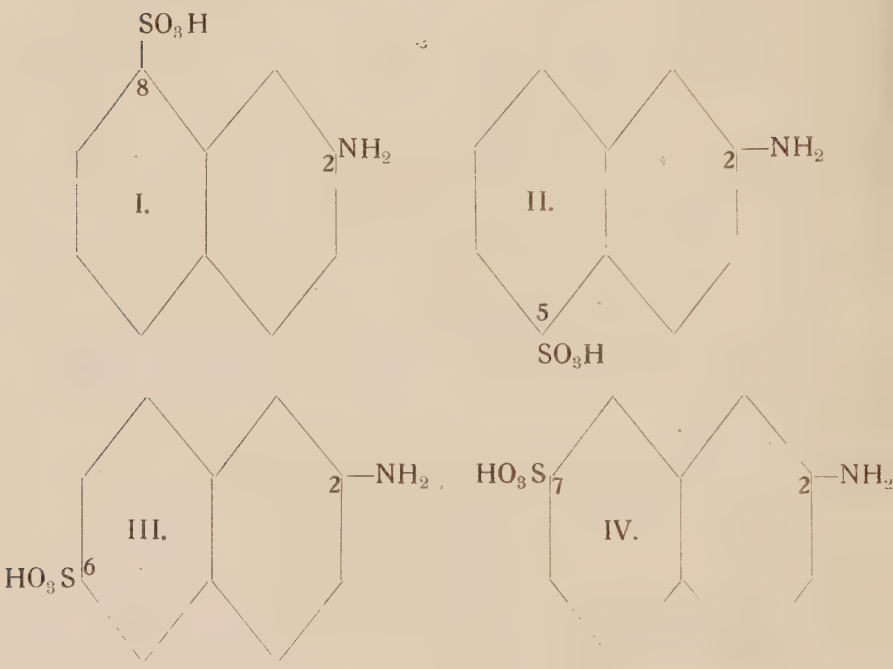


Nitrieren von β-Naphtylamin liefert zwei Mononitro-β-Naphtylamine[1]):



[1]) Ber. 25, 2076.

Wird β-Naphtylamin sulfuriert, so ergeben sich vier β-Naphtylaminsulfosäuren[1]).



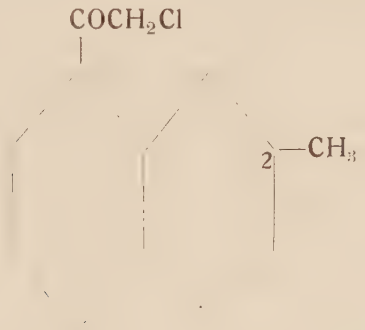
Aus diesen drei Beispielen geht hervor, daß die 2-8-Stellung alle dreimal besetzt worden ist, während dies bei der 2-5-, 2-6-, 2-7-Stellung je zweimal und bei der 2-1-Stellung nur einmal der Fall ist. Die 2-8-Stellung scheint demnach entschieden bevorzugt zu sein.

Ich stellte nun durch Einwirken von Chloracetylchlorid nach Friedel-Crafts auf β-Methylnaphtalin ein

---

[1]) Ber. 20, 2099, 2908, 3353.
Ber. 22, 619.

Keton dar, das bei 117° glatt schmolz. Da hierbei dieselben Bedingungen wie bei den oben angeführten Beispielen erfüllt werden, nämlich daß ein Substituent zweiter Klasse ($-COCH_2Cl$) in den bereits mit einem Substituenten erster Klasse (CH_3) besetzten Naphtalinring eingeführt wird, so glaube ich mit einigem Rechte annehmen zu können, daß auch bei dieser Verbindung die 2-8-Stellung bevorzugt ist. Das Keton hätte demnach die Konstitution:



2-Methyl-8-chloracetylnaphtylketon.

Da nun, wie schon weiter oben gesagt, in den übrigen Fällen der Einführung von zwei Substituenten in den Naphtalinring eine Regel nicht vorhanden ist, so ist es mir nicht gelungen bei den von mir dargestellten Verbindungen: Brom-β-chloracetylnaphtalin, Nitro-β-chloracetylnaphtalin und Chloracetyl-β-naphtoësäure die Stellung des Bromatoms und der Nitro-, bezw. der Chloracetylgruppe zu bestimmen, nachdem auch die Reaktionen, die ich zu ihrer Bestimmung ausführte, keinen Erfolg gezeitigt haben. So ließ ich, um die Stellung

der Nitrogruppe bei dem Nitro-β-chloracetylnaphtalin festzustellen, auf α-Nitronaphtalin Chloracetylchlorid im Beisein von Aluminiumchlorid einwirken und hoffte eventuell dieselbe Verbindung zu bekommen. Das Chloracetylchlorid wirkte aber nicht ein, da wahrscheinlich die $COCH_2Cl$-Gruppe nur an denselben Sechsring treten kann, an den schon NO_2 gebunden ist. Dies geht jedoch nicht, denn Nitrobenzol kann sogar als Verdünnungsmittel bei der Friedel-Craftsschen Synthese verwandt werden[1]). Auf dieselbe Ursache wird wohl auch das Nichteinwirken von Chloracetylchlorid auf α-Naphtoësäure zurückzuführen sein, im Gegensatze zu β-Naphtoësäure, bei der ich mit Chloracetylchlorid eine Ketonsäure erhalten habe. In nachfolgendem Teile will ich die gefundenen Tatsachen der in diesem Teile angeführten Verbindungen und einige andere Verbindungen näher beschreiben.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1907 (Klewitz).

Experimenteller Teil.

Chloracetylnaphtylketon (Naphtacylchlorid).

Das Naphtacylchlorid stellte ich nach der Friedel-Crafts'schen Synthese dar. Ich erhielt die beste Ausbeute, indem ich 25 g Naphtalin, 22 g Chloracetylchlorid, 30 g Aluminiumchlorid und 60 ccm Schwefelkohlenstoff benutzte. Die zuerst klare Lösung von Naphtalin und Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff färbte sich beim Hinzufügen von Aluminiumchlorid unter heftigem Aufbrausen und unter Entwicklung von Chlorwasserstoff allmählich dunkelrot. Nachdem ich sämtliches Aluminiumchlorid hinzugegeben hatte, erhitzte ich das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler vermittels eines Wasserbades etwa 3 Stunden auf ungefähr 50°. Hierauf wurde der Schwefelkohlenstoff von dem Reaktionsgemisch getrennt und dieses in eine Porzellanschale gegossen, die mit Eisstückchen versetztes Wasser enthielt. Um die im Gemisch vorhandenen Aluminiumverbindungen vollends zu entfernen, gab ich zu dem Eiswasser etwas konz. Salzsäure. Nach einiger Zeit setzte sich am Boden der Schale

ein dunkelrotes Öl ab. Der Inhalt der Porzellanschale wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Aether abdestilliert war, unterwarf ich den Rückstand der Destillation im Vakuum, da sich dieser bei der gewöhnlichen Destillation zersetzte. Um von dem im Rückstande noch vorhandenen unangegriffenen Naphtalin zu trennen, wurde vorher eine Vakuumdestillation in einem Kolben mit weitem, gebogenen Ansatzrohr vorgenommen. Bei 25—30 mm (13 mm) Druck und 202°—208° (190°—195°) destillierte ein klares, hellgelbes Öl über, das selbst bei halbstündiger Abkühlung auf — 12° nicht fest wurde. (Das Öl wurde nur dickflüssig.) Es hatte bei 20° ein spezifisches Gewicht von 1,258.

Analysen.

1. Halogenbestimmung.

0,3003 g Substanz ergaben 0,2144 g Ag Cl.

2. Kohlenwasserstoffbestimmung.

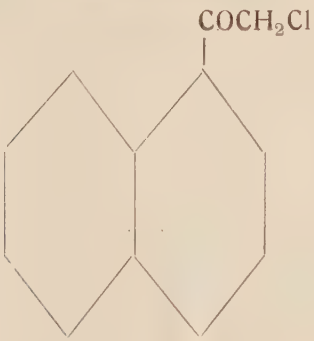
0,3960 g Substanz ergaben 0,1710 g H_2O und 1,0179 g CO_2.

$C_{12}H_9OCl$ = 204,5 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
17,4 % Cl	17,66 % Cl
4,4 % H	4,8 % H
70,4 % C	70,1 % C.

Um festzustellen, ob die $COCH_2Cl$-Gruppe sich in α- oder β-Stellung im Naphtalinring befand, wurde das Chlorketon mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, da beide Naphtoësäuren bekannt sind. Ich erhielt eine Säure, die bei 135° schmolz. Da nun diese Säure mit keiner der beiden (α-, β-) Naphtoësäuren identisch war (die α-Naphtoësäure schmilzt bei 160°, die β-Naphtoësäure bei 182°), so war es anzunehmen, daß in dem gelblichen Öl ein Gemisch von α- und β-Naphtacylchlorid enthalten war. Auf gewöhnliche Art und Weise (fraktionierte Destillation) waren diese beiden Ketone nicht zu trennen. Ich ließ deshalb das Öl längere Zeit an einem dunklen und kühlen Orte stehen. Nach ungefähr vierzehn Tagen schieden sich schöne, farblose Kristalle aus. Erst nach einigen Monaten war die Kristallisation vollständig beendet. Das Arbeiten mit dem eben geschilderten Öle ist sehr unangenehm, da es heftiges Brennen der Haut und Tränen der Augen verursacht.

A. Der ölige Körper, das α-Chloracetylnaphtylketon oder α-Naphtacylchlorid.



Das gelbliche, klare Öl, das zurückblieb, nachdem sich die oben erwähnten Kristalle vollständig ausgeschieden hatten, erwies sich als das α-Naphtacylchlorid. Es geht bei 20 mm Druck und 200°—205° über und hat das spezifische Gewicht: 1,268 bei 12° C. und den Brechungsexponenten 1,6474 bei 18° C.

Analyse.

Halogenbestimmung.

0,2560 g Substanz ergaben 0,1774 g AgCl.

$C_{12}H_9OCl$ = 204,5 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
17,4 % Cl	17,1 % Cl.

Die Konstitution des Öles wurde durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd zur α-Naphtoësäure bewiesen. Zu diesem Zwecke brachte ich etwas α-Naphtacylchlorid in einen Erlenmeyerkolben, gab einige Tropfen Natronlauge hinzu, um eine alkalische Lösung zu erhalten und versetzte dann den Kolbeninhalt mit kleinen Portionen von 30 % Perhydrol (100 Vol. % Wasserstoffsuperoxyd). Um die Oxydation noch besser in Gang zu bringen, erhitzte ich auf dem Wasserbade bis nichts mehr in Lösung ging. Darauf filtrierte ich nicht gelöste Substanz ab und säuerte die noch warme, klare Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure an. Es schied sich ein flockiger, weißer Niederschlag ab, der aus wässerigem Alkohol in Nadeln umkristallisiert bei 160° schmolz.

Dieser Schmelzpunkt entsprach dem der bereits auf anderem Wege dargestellten α-Naphtoësäure[1]).

Analyse.

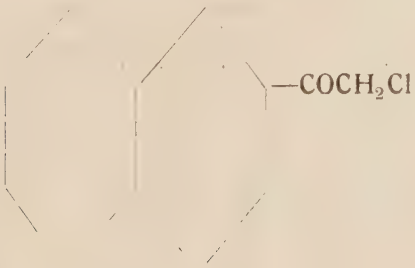
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2134 g Substanz ergaben 0,0922 g H_2O und 0,5969 g CO_2.

$C_{11}H_8O_2$ = 172 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
4,6 % H	4,8 % H
76,7 % C	76,3 % C.

B. Der kristallisierte Körper, das β-Chloracetylnaphtylketon oder β-Naphtacylchlorid.



[1]) Zeitschr. Chem. 4, 33, 396 Anm.
„ „ 5, 70.

Der feste Körper, der sich aus dem bei 25—30 mm Druck und 202°—208° C. überdestillierendem Öl ausschied, erwies sich als das β-Naphtacylchlorid. Diese Substanz ist leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin löslich. Aus Ligroin kristallisiert dieses Chlorketon in glänzenden, weißen Nadeln, die bei 64° schmelzen.

Analyse.

Halogenbestimmung.

0,2540 g Substanz ergaben 0,1766 g AgCl.

$C_{12}H_9OCl$ = 204,5 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
17,4 % Cl	17,2 % Cl.

Um die Stellung des Chloracetylrestes in dem oben beschriebenen bei 64° C. schmelzenden Körper nachzuweisen, oxydierte ich auch diese Substanz wie folgt: Ich suspendierte das Produkt hierzu in wenig wässerigem Alkali und führte die Oxydation unter Erwärmen genau so aus, wie ich es bei der α-Verbindung angegeben habe. Die erhaltene Säure kristallisiert aus Ligroin in breiten, seideglänzenden Nadeln und aus Aceton in Tafeln, die bei 182° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt entspricht dem der ebenfalls bereits auf anderem Wege dargestellten β-Naphtoësäure[1]).

---

[1]) Zeitschr. Chem. 4, 33, 396 Anm.
„ „ 5, 70.

Analyse.

Halogenbestimmung.

0,1544 g Substanz ergaben 0,0653 g H_2O und 0,4330 g CO_2.

$C_{11}H_8O_2$ — 172 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
4,6 % H	4,7 % H
76,7 % C	76,5 % C.

Nitro-β-chloracetylnaphtalin (Nitro-β-naphtacylchlorid).

$C_{10}H_6.NO_2.COCH_2Cl$.

Es war mir nicht möglich durch Nitrieren mit rauchender oder gewöhnlicher, starker Salpetersäure (auf die übliche Art und Weise) ein Nitroprodukt des β-Naphtacylchlorids zu erhalten. Ich gelangte wohl beim Eingießen der salpetersauren Lösung in Eiswasser zu einem gelblichen, flockigen Niederschlag; dieser wurde aber, auf einen Tonteller gebracht, sofort harzig. Erst die von A. G. Ekstrand[1]) angegebene Methode

[1]) Ber. 21. Ref. 835.
Ber. 24. Ref. 158.

zeitigte einen Erfolg. Ich gab zu warmer, konzentrierter Eisessiglösung des β-Naphtacylchlorids rauchende Salpetersäure — von der Temperatur 18° — und goß diese Lösung in kaltes Wasser. Es schied sich ein gelblicher Körper ab, der nach etwa zweitägigem Stehen unter Wasser fest wurde. Aus wässerigem Alkohol umkristallisiert, schmolz dieser Körper bei 104° unter Zersetzung.

Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,0782 g Substanz ergaben bei 11° und 753 mm Druck 4,2 ccm Stickstoff.

$C_{12}H_8OClN = 217{,}5$ Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
5,7 % N	6,4 % N.

Um die Stellung der NO_2-Gruppe im Nitrochloracetylnaphtalin nachzuweisen, behandelte ich α-Nitronaphtalin mit Chloracetylchlorid und hoffte so eventuell dieselbe Verbindung zu erhalten. Leider schlug dieser Versuch fehl, denn ich erhielt nur eine schwarze, harzige Masse, die aus keinem Lösungsmittel kristallisierte. Auch bei längerem Kochen mit Tierkohle in Alkohol am Rückflußkühler war das Resultat negativ.

Brom-β-chloracetylnaphtalin (Brom-β-naphtacylchlorid).

$C_{10}H_6Br.COCH_2Cl.$

Um diese Verbindung darzustellen, löste ich 2 g β-Naphtacylchlorid in 6 ccm Chloroform und gab dazu

die berechnete Menge Brom ebenfalls in Chloroform gelöst (1,6 g Brom gelöst in 6 g Chloroform). Ich berechnete dabei für 1 Molekül β-Naphtacylchlorid 2 Atome Brom. Diese dunkelrote Mischung wurde im Einschmelzrohr 4—5 Stunden auf etwa 100° C. erhitzt. Hierauf goß ich den Rohrinhalt, an dem bis jetzt keine Veränderung wahrzunehmen war, in eine Porzellanschale und erhitzte zur Vertreibung des Chloroforms auf dem Wasserbade unter Hinzugabe von wenig Wasser. Nach dem Erkalten war das ganze Reaktionsgemisch unter dem Wasser zu einer gelben, wachsartigen Masse erstarrt, die sich leicht in Alkohol löste. Kristallisierte ich aus wässerigem Alkohol um, so erhielt ich einen schwach gelblich gefärbten, grobkristallinen Körper, der bei 93° schmolz.

Analysen.

1. Gesamthalogenbestimmung.

0,1685 g Substanz ergaben 0,1974 g (AgCl+AgBr).

2. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,3028 g Substanz ergaben 0,0954 g H_2O und 0,5595 g CO_2.

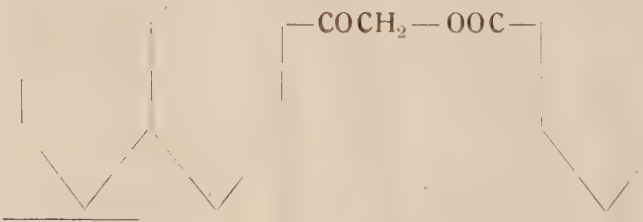
$C_{12}H_8OClBr$ = 283,5 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
40,74 % (Cl+Br)	40,88 % (Cl+B)
2,8 % H	3,5 % H
50,8 % C	50,4 % C.

Oxydierte ich dieses chlor- und bromhaltige Keton mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhielt ich eine weiße

Säure, die bei 179° schmolz. Die Flammenreaktion am Kupferdrahte ergab die Anwesenheit von Halogen, also den Beweis, daß das Brom in den Kern des β-Naphtacylchlorids eingetreten war. Es ist bis jetzt nur eine, und zwar die Bromnaphtalin-2-carbonsäure[1]) dargestellt, die der von mir erhaltenen aber nicht entspricht, da ihr Schmelzpunkt bei 256° angegeben ist. Bei dieser früher dargestellten Säure ist ebensowenig wie bei der meinigen die Stellung des Bromatoms im Naphtalring bekannt. Mithin konnte ich also auch die Stellung des Bromatoms in dem oben beschriebenen Keton nicht bestimmen. Ich machte noch einen weiteren Versuch, um die Stellung des Bromatoms nachzuweisen, indem ich α-Bromnaphtalin mit Chloracetylchlorid behandelte, und hoffte auf diese Weise eventuell dasselbe Keton, wie das oben beschriebene, zu bekommen. Ich erhielt jedoch eine braune, harzige Masse, aus der es mir nicht gelang, den gewünschten Körper zu isolieren. Es war also auch auf diesem Wege unmöglich, die Stellung des Bromatomes festzustellen.

β-Naphtoyl-methyl-benzoësäureester. (β-Naphtacylbenzoësäureester.)



[1]) Ber. 9. 1518.

Ich löste 2 g β-Naphtacylchlorid in 10 ccm Alkohol und fügte hierzu die noch heiße Lösung der berechneten Menge (1,6 g) benzoësaures Kalium in wenig Wasser. Dieses Gemisch erhitzte ich in einem Kolben, der einige Siedesteinchen erhielt, über der freien Flamme ungefähr 5—6 Stunden am Rückflußkühler. Im Laufe der Zeit setzten sich hierbei auf dem Boden des Kölbchens weiße Klümpchen ab. Diese Klümpchen wurden zerrieben und darauf in Wasser erhitzt, um beigemengtes Kaliumchlorid in Lösung zu bringen, das sich bei der Reaktion nach folgender Gleichung bildet:

$$C_{10}H_7COCH_2Cl + C_6H_5COOK = KCl + C_{10}H_7COCH_2.OOCC_6H_5.$$

Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und aus demselben durch plötzliches Abkühlen in feinen, weißen Nadeln auskristallisiert. Der Ester schmilzt glatt bei 145°.

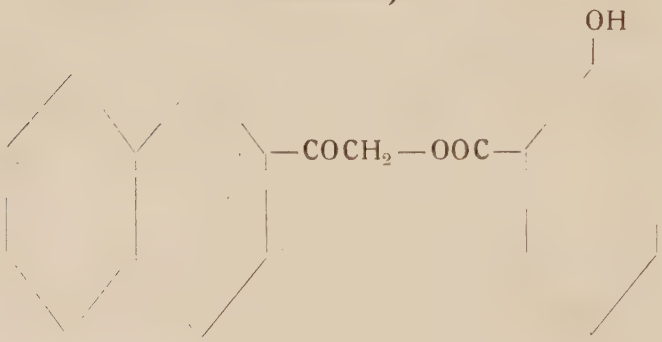
Analyse.

0,2134 g Substanz ergaben 0,0864 g H_2O und 0,6134 CO_2.

$C_{19}H_{14}O_3 = 290$ Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
4,8 % H	4,5 % H
78,6 % C	78,4 % C.

β-Naphtoyl-methyl-salicylsäureester (β-Naphtacyl-salicylsäureester).



Der Salicylsäureester wird auf dieselbe Art und Weise wie der Benzoësäureester dargestellt. Ich löste 2 g β-Naphtacylchlorid in Alkohol, gab dazu eine Lösung von 1,6 g salicylsaurem Natrium in Wasser und erhitzte am Rückflußkühler. Der Salicylsäureester wurde aus Alkohol umkristallisiert. Er schied sich in ganz feinen weißen Nädelchen ab und schmolz bei 142°.

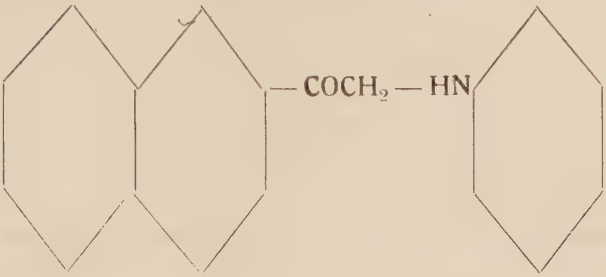
Analyse.

0,2538 g Substanz ergaben 0,1097 g H_2O und 0,6923 g CO_2.

$C_{19}H_{14}O_4$ = 306 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
4,6 % H	4,8 % H
74,5 % C	74,4 % C.

β-Naphtoyl-methyl-anilid (β-Naphtacylanilid).



Ließ ich auf β-Naphtacylchlorid Anilin einwirken, indem ich beides zusammen erwärmte, so trat meistens innerhalb kurzer Zeit eine Reaktion ein. Ich erhielt ein gelb bis braunes Pulver, daß sich jedoch aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließ. Dieses hatte, je nachdem ich mehr oder weniger Anilin benutzte, einen verschiedenen Schmelzpunkt. Auch die Analysen ergaben ein verschiedenes Resultat und stimmten nicht mit der Berechnung für das Anilid überein. Erst als ich in ganz verdünnter, alkoholischer Lösung arbeitete, gelang es mir, das Anilid in seideglänzenden, gelben Blättchen zu gewinnen. 2 g β-Naphtacylchlorid wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit 1,9 g Anilin versetzt (auf 1 Mol. β-Naphtacylchlorid 2 Mol. Anilin). Dieses Gemisch erhitzte ich etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Anilid in Blättchen ab. Ich kristallisierte aus Alkohol um und erhielt schöne, gelbe glänzende Blättchen, die bei 146° schmolzen.

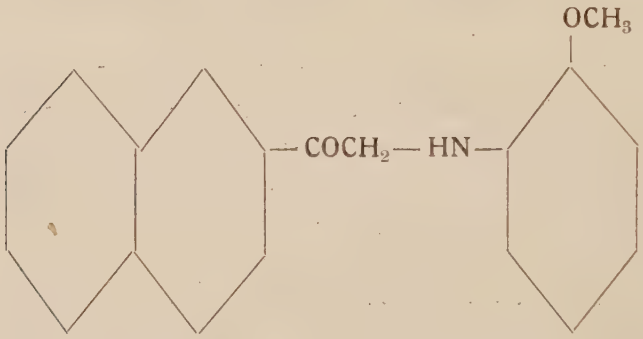
Analyse.

0,2690 g Substanz ergaben bei 753 mm Druck und 10° C. 12,3 ccm Stickstoff.

$C_{18}H_{15}ON$ = 261 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
5,4 % N	5,5 % N.

β-Naphtoyl-methyl-o-anisidid. **β-Naphtacyl-o-anisidid.**



Zur Darstellung des Anisidids verfuhr ich genau so wie bei der Darstellung des Anilids. Ich löste 1 g β-Naphtacylchlorid in 20 ccm Alkohol und gab 1,2 g o-Anisidin hinzu. Aus Alkohol umkristallisiert erhielt ich das Anisidid in kleinen, glänzenden gelben Blättchen, die bei 118° schmolzen.

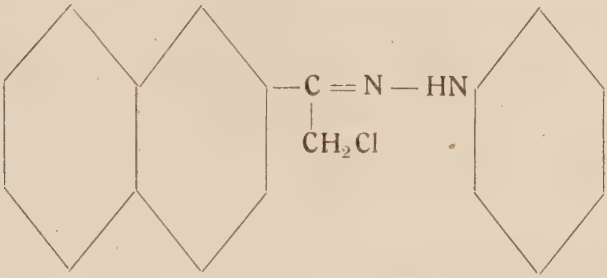
Analyse.

0,2712 g Substanz ergaben bei 754 mm Druck und 12° C. 11,8 ccm Stickstoff.

$C_{19}H_{17}O_2N$ = 291 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
4,8 % N	5,1 % N.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Naphtacylchlorid.



Läßt man auf ein Keton Phenylhydrazin einwirken, so erhält man in der Regel ein Hydrazon, indem die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe mit dem Sauerstoffatom der Carbonyl-Gruppe als Wasser austreten. Ich löste 2 g des β-Naphtacylchlorids in 20 ccm Alkohol und gab dazu 2,2 g Phenylhydrazin (auf 1 Mol. β-Naphtacylchlorid 2 Mol. Phenylhydrazin). Das Gemisch erwärmte ich auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach 5—10 Minuten schied sich ein gelber Niederschlag ab, der sich bei weiterem Erhitzen zusammenballte. Nachdem ich diesen Niederschlag abfiltriert hatte, erhitzte ich das Filtrat auf dem Wasserbade weiter. Nach kurzem Erwärmen — etwa 5—10 Minuten — schieden sich plötzlich aus dem Alkohol schöne gelbe Blättchen ab, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich waren und bei 220° unter Zersetzung schmolzen. Dieser Körper erwies sich als das gewünschte Hydrazon.

Analyse.

0,1966 g Substanz ergaben 0,0992 g AgCl.

$C_{18}H_{15}N_2Cl$ = 294,5 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
12,1 % Cl.	12,5 % Cl.

Ich untersuchte auch den zuerst ausgefallenen gelben Körper. Er schmolz bei 155° und enthielt kein Chlor mehr. Es war also nicht der Sauerstoff des β-Naphtacylchlorids, sondern das lockersitzende Chlor zuerst mit dem Phenylhydrazin in Reaktion getreten. Aus den vorgenommenen Analysen ergab sich, daß dieser Körper wahrscheinlich ein Gemisch von etwa 80 % Hydrazid und 20 % Osazon vorstellte. Die von H. von Pechmann[1]) angegebene Osazonreaktion bewies die Anwesenheit von Osazon. — Man befeuchtet etwas von der Substanz in einem Reagenzglase mit einem Tropfen Alkohol, erwärmt mit etwas Eisenchlorid und schüttelt dann mit Aether aus. Bei Anwesenheit von Osazon tritt Rotfärbung des Aethers ein. —

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf die beiden Naphtoësäuren (α und β).

Da, wie nachgewiesen ist, Säurechloride auf Benzoësäure nach der Friedel-Crafts'schen Synthese nicht einwirken[2]), so machte ich denselben Versuch mit den beiden Naphtoësäuren, um festzustellen, ob sich diese analog der Benzoësäure verhalten. Der Versuch hat erwiesen, daß dies bei der α-Naphtoësäure der Fall ist. Trotz der verschiedensten Versuche (Variation der Substanzmengen und verschiedene Erhitzungsdauer am

[1]) Ber. 21, 2752.

[2]) Inaug.-Dissert. A. Klewitz, Rostock 1907.

Rückflußkühler) gelang es mir nicht die Chloracetyl-α-naphtoësäure zu erhalten. Es fand zwar eine Reaktion statt, aber ich gelangte in jedem Falle zu einer hell- bis dunkelroten Masse, die sich nicht umkristallisieren ließ. Auch enthielt diese Masse viel anorganische Substanz, die ich selbst durch Erhitzen mit Salzsäure nicht entfernen konnte.

Anders, als die eben geschilderte α-Naphtoësäure, verhielt sich die β-Naphtoësäure gegen Chloracetylchlorid. Bei ihr gelang es mir das gewünschte Chlorketon zu erhalten. Ich löste 5 g β-Naphtoësäure in 60 ccm Schwefelkohlenstoff, gab 4 g Chloracetylchlorid hinzu und versetzte das Gemisch allmählich mit 15 g pulverisiertem Aluminiumchlorid. Nach dem Zusatz der ersten Portion trat eine schwache Reaktion ein, wobei das Reaktionsgemisch sich zusammenballte und eine gelbgrüne Färbung annahm. Die Reaktion hörte jedoch bald auf, und selbst als ich die ganze Menge des Aluminiumchlorids zugegeben hatte, setzte sie nicht wieder ein. Sie kam erst wieder in Gang, als ich das Gemisch erwärmte. Ich erhitzte nun am Rückflußkühler 5—6 Stunden auf 50°. In dieser Zeit setzte sich am Boden des Kolbens eine feste weiße Masse ab. Nachdem ich den Schwefelkohlenstoff entfernt hatte, brachte ich den Rückstand in Eiswasser, dem etwas konz. Salzsäure zugesetzt war. Die Chloracetyl-β-naphtoësäure ($C_{10}H_6.COOH.COCH_2Cl$) setzte sich am Boden der Porzellanschale als bröckliche, weiße Masse ab. Sie löste sich leicht in Alkohol und schmolz aus wässerigem Alkohol umkristallisiert, bei 214°—217°.

Dieses Chlorketon hat die unangenehme Eigenschaft, die Schleimhäute, besonders die der Nase und des Mundes, stark zu reizen und verursacht infolgedessen häufiges Niesen und heftiges Husten.

Analysen.

1. Halogenbestimmung.

0,2157 g Substanz ergaben 0,1190 g AgCl.

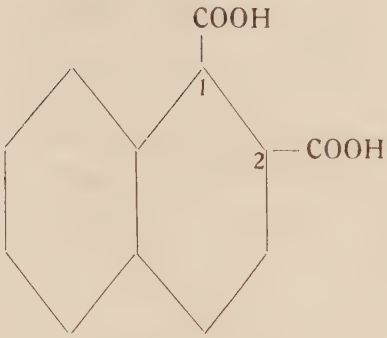
2. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2516 g Substanz ergaben 0,0883 g H_2O und 0,5757 g CO_2.

$C_{13}H_9O_3Cl$ = 248,5 Molkg.

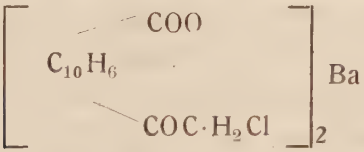
Berechnet:	Gefunden:
14,3 % Cl	13,7 % Cl
3,6 % H	3,9 % H
62,8 % C	62,4 % C.

Zum Nachweis der Konstitution der Chloracetyl-β-naphtoësäure oxydierte ich diese auf die bereits vorher angegebene Art und Weise mit Wasserstoffsuperoxyd. Das Resultat war eine weiße Dicarbonsäure, die bei 255° noch nicht schmolz. Ich mußte davon absehen, eine Analyse zu machen, da ich zu wenig Substanz besaß. Die beiden Carboxylgruppen dieser Dicarbonsäure können nicht in 1—2—Stellung stehen,



da die bekannte 1—2-Naphtalindicarbonsäure[1]) bei 175° schmilzt. Es ist mir nicht gelungen festzustellen, wo die eine Carboxylgruppe im Naphtalinring steht, da die Stellung der Carboxylgruppen der anderen bereits dargestellten Naphtalindicarbonsäuren[2]) ebenfalls nicht bekannt ist. Typisch für die Naphtalindicarbonsäuren ist, daß sie mit Ausnahme der 1-2-Säure alle bei 250° noch nicht schmelzen. Für die Chloracetyl-β-naphtoësäure konnte ich nach dem eben Angeführten also nur feststellen, daß die COOH- und die $COCH_2Cl$-Gruppe nicht in 2-1-Stellung zueinander stehen.

Bariumsalz der Chloracetyl-β-naphtoësäure.



Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde die Chloracetyl-β-naphtoësäure in wässerigem Ammoniak gelöst,

[1]) Ber. 25, 2475.
[2]) Ber. 9, 606.
Anm. 152, 308.
J. pr. (2) 37, 8.

die heiße Lösung mit der berechneten Menge Bariumchloridlösung versetzt und der Erlenmeyerkolben mit einem Korkstopfen verschlossen, um zu verhindern, daß durch die Kohlensäure der Luft eine Fällung von Bariumcarbonat verursacht wurde. Nach einigem Stehen schied sich das Bariumsalz in blaßrötlichen Flocken ab, die bei 250° C. noch keinerlei Veränderungen erlitten.

Analyse.

Bariumbestimmung.

0,0912 g Substanz ergaben 0,0347 g Bariumsulfat.

$C_{26}H_{16}O_6Cl_2.Ba$ = 632,4 Molkg.

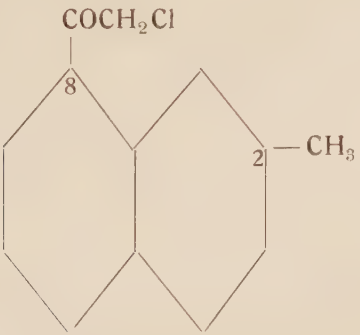
Berechnet:	Gefunden:
21,7 % Ba	22,4 % Ba.

Chloracetyl-β-methylnaphtalin. β-Homo-naphtacylchlorid.

$C_{10}H_6CH_3.COCH_2Cl$.

Ich löste 7 g β-Methylnaphtalin in 40 ccm Schwefelkohlenstoff, gab 6 g Chloracetylchlorid dazu und versetzte das Gemisch im Verlaufe von ungefähr 10 Minuten mit 15 g gepulvertem Aluminiumchlorid. Es trat sofort eine lebhafte Reaktion ein, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkelrot färbte. Nachdem ich 3—4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade auf etwa 50° erhitzt hatte, trennte ich vom Schwefelkohlenstoff und goß das Gemisch in salzsäurehaltiges Eiswasser. Es setzte sich am Boden eine dunkelrote, harzige Masse ab, die auch nach längerem Stehen nicht fest wurde.

Ich brachte schließlich diese Masse auf einen Tonteller und trocknete im Vakuumexsikkator. Auf dem Tonteller blieb ein bräunlicher, fester Körper zurück, der sich in Alkohol löste. Die Ausbeute war sehr gering. Ich löste in Alkohol und kochte längere Zeit mit Tierkohle am Rückflußkühler. Nachdem von der Tierkohle abfiltriert war, schied sich aus dem Alkohol beim Erkalten das Keton in schönen, seideglänzenden, weißen Nadeln aus. Die Nadeln schmolzen bei 117°. Nach den im ersten Teile dieser Arbeit gemachten Ausführungen nehme ich an, daß dieser bei 117° schmelzende Körper das 2-Methyl-8-chloracetylnaphtalin darstellt.



Analysen.

1. Halogenbestimmung.

0,2947 g Substanz ergaben 0,1900 g AgCl.

2. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2213 g Substanz ergaben 0,1018 g H_2O und 0,5779 g CO_2.

$C_{13}H_{11}OCl$ = 218,5 Molkg.

Berechnet:	Gefunden:
16,2 % Cl	15,95 % Cl
5,0 % H	5,1 % H
71,4 % C	71,2 % C.

Zu den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, die ich durch Reaktionen mit dem β-Naphtacylchlorid dargestellt habe, versuchte ich auch die analogen Verbindungen mit dem α-Naphtacylchlorid zu erhalten. Leider waren die mannigfaltigen Versuche, die ich anstellte, nicht von Erfolg. Ich gelangte fast durchweg zu harzigen Massen, aus denen ein kristallisierter Körper nicht zu erhalten war. Bei einigen wenigen Versuchen gewann ich zwar ein festes Produkt; diese festen Produkte stellten aber keine einheitlichen Körper dar, wie aus den vorgenommenen Analysen erkannt wurde. Es war mir auch unmöglich aus ihnen einen charakterisierten Körper darzustellen, da sie aus keinem der bekannten Lösungsmittel kristallisierten.

Zum Schluß habe ich noch nachgewiesen, daß auch Acetybromid ebenso wie Chloracetylchlorid im Beisein von Aluminiumchlorid auf β-Naphtoësäure einwirkt. Es resultierte ein weißer Körper, der sich in Alkohol leicht löste. Aus wässerigem Alkohol umkristallisiert, schmolz derselbe zwischen 144°—165°. Ich hatte es also anscheinend mit einem Gemisch von Isomeren zu tun. Die Trennung derselben vorzunehmen lag nicht mehr im Rahmen meiner Arbeit.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie im besonderen Herrn Professor Dr. Fr. Kunckell für die liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 11. Dezember 1886 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Karl Gotthardt Froehlich zu Brooklands bei Manchester in England geboren. Ich besuchte zuerst die IV. Realschule zu Leipzig und dann die städtische Oberrealschule zu Halle a. S., die ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um Naturwissenschaften zu studieren. Nachdem ich vier Semester in Halle a. S. studiert hatte, bezog ich Ostern 1907 die Universität Rostock. Hier legte ich am 15. Februar 1909 das Verbandsexamen ab und promovierte am 10. Mai 1911.

George Harold Froehlich.